









Catalytic system for after treatment of exhaust gas of an internal combustion engine

Patent number: EP1123729
Publication date: 2001-08-16
Inventor: POTT EKKEHARD (DE); HELD WOLFGANG (DE)
Applicant: VOLKSWAGENWERK AG (DE)
Classification:
- **International:** F01N3/08; B01D53/94
- **European:** B01D53/94K2C; B01D53/94K2D; F01N3/08B2; F01N3/28B
Application number: EP20010250035 20010201
Priority number(s): DE20001005714 20000209

Also published as:

 EP1123729 (A8)
 EP1123729 (A3)
 DE10005714 (A1)

Cited documents:

 DE19636041
 US4125997
 US6342192
 EP1052382
 DE19921971

Report a data error here

Abstract of EP1123729

Catalyst system comprises a pre-catalyst and a NOx storage catalyst connected in the flow direction. Both catalysts have a precious metal coating. The pre-catalyst has a specific precious metal content of 3.7-15 g/dm³. The ratio of the specific precious metal content of the pre-catalyst to that of the storage catalyst is 1.5-5, where the specific precious metal content is a composition of the precious metal based on a catalyst volume. Preferred Features: The volume of the pre-catalyst is 0.15-0.5, preferably 0.15-0.3 times the lifting volume of the internal combustion engine. The precious metal is Pt, Pd or Rh.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 123 729 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.08.2001 Patentblatt 2001/33

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94, F01N 3/08**

(21) Anmeldenummer: **01250035.1**

(22) Anmeldetag: **01.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **09.02.2000 DE 10005714**

(71) Anmelder: **Volkswagen Aktiengesellschaft
38436 Wolfsburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pott, Ekkehard**
38518 Gifhorn (DE)
• **Held, Wolfgang**
38448 Wolfsburg (DE)

(74) Vertreter: **Schneider, Henry, Dipl.-Ing.**
Patentanwaltskanzlei Gleiss & Grosse
Gürtelstrasse 30
10247 Berlin (DE)

(54) **Katalysatorsystem zur Nachbehandlung eines von einer Verbrennungskraftmaschine erzeugten Abgases**

(57) Die Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Nachbehandlung eines von einer Verbrennungskraftmaschine (10) erzeugten Abgases mit einem Vorkatalysator (14) und einem in Strömungsrichtung nachgeschalteten NO_x-Speicherkatalysator (16), wobei Vorkatalysator (14) und NO_x-Speicherkatalysator (16) jeweils eine katalytische Beschichtung mit mindestens einem Edelmetall aufweisen.

Es ist vorgesehen, dass ein spezifischer Edelmetallgehalt des Vorkatalysators (14) 3,7 bis 15 g/dm³ (105 bis 420 g/ft³) beträgt und ein Verhältnis des spezifischen Edelmetallgehaltes des Vorkatalysators (14) zu dem des NO_x-Speicherkatalysators (16) 1,5 bis 5 beträgt, wobei der spezifische Edelmetallgehalt eine auf ein Katalysatorvolumen bezogene Masse des Edelmetalles ist.

EP 1 123 729 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Nachbehandlung eines von einer Verbrennungskraftmaschine erzeugten Abgases mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Merkmalen.

[0002] Um eine Reinigung eines Abgases von Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere von magerlaufrfähigen Kraftfahrzeugen vorzunehmen, ist es bekannt, Katalysatorsysteme mit NO_x -Speicherfunktion in einem Abgaskanal der Verbrennungskraftmaschine anzuordnen. Dabei unterstützen Oxidationskatalysatoren die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) zu Kohlendioxid und Wasser. Dagegen fördern Reduktionskatalysatoren die Umsetzung von Stickoxiden (NO_x) zu Stickstoff. Die gleichzeitige Umwandlung der drei Schadstoffe CO, HC und NO_x wird durch 3-Wege-Katalysatoren realisiert. Dabei ist die vollständige Umsetzung dieser Verbindungen nur dann möglich, wenn ein stöchiometrisches Verhältnis der Verbrennungsprodukte und Sauerstoff vorliegt ($\lambda = 1$).

[0003] Im Zuge einer angestrebten Reduktion eines Kraftstoffverbrauchs wird ein magerer Betriebsmodus von Verbrennungskraftmaschinen angestrebt ($\lambda > 1$), der durch einen Sauerstoffüberschuss im Abgas charakterisiert ist. Gleichzeitig sinken im Magerbetrieb die CO- und HC-Anteile im Abgas, wogegen die NO_x -Konzentration erhöht ist. Infolgedessen kann NO_x im Magerbetrieb nicht quantitativ konvertiert werden, sondern wird in dem NO_x -Speicher des Katalysators als Nitrat eingelagert. Entsprechend einer absoluten Speicherkapazität des NO_x -Absorbers muss der NO_x -Speicherkatalysator in periodischen Abständen unter Beaufschlagung mit stöchiometrischem oder fettem Abgas ($\lambda \leq 1$) regeneriert werden, wobei freigesetztes NO_x durch nunmehr im Überschuss vorhandenes CO und HC umgesetzt wird.

[0004] Gegenwärtige NO_x -Speicherkatalysatorsysteme bestehen üblicherweise aus einem motornahen, kleinvolumigen Vorkatalysator und einem stromab angeordneten großvolumigen NO_x -Speicherkatalysator. Dabei weist der Vorkatalysator ein 0,15...0,5-Faches eines Hubraumes der Verbrennungskraftmaschine auf, während der größere NO_x -Speicherkatalysator entsprechend einem 0,7...1,5-Fachen des Hubvolumens dimensioniert ist. Beide Katalysatoren weisen spezifische Edelmetallgehalte im Bereich von 3,2 bis 4,6 g/dm³ (90 bis 130 g/ft³) auf, wobei ein Verhältnis zwischen spezifischem Edelmetallgehalt des Vorkatalysators und dem des NO_x -Speicherkatalysators von 0,7 bis 1,3 in gegenwärtigen Katalysatorsystemen anzutreffen ist.

[0005] Die beschriebene Auslegung derzeitiger Katalysatorsysteme ist mit verschiedenen Nachteilen verbunden. Aufgrund des kleinen Vorkatalysatorvolumens ist eine Raumgeschwindigkeit des Abgases im Vorkatalysator relativ hoch, wodurch eine kurze Verweildauer des Abgases am Katalysator und ein unzufriedenstellender Wirkungsgrad hinsichtlich der Konvertierungsreaktionen bedingt wird. Infolgedessen muss der spezifische Edelmetallgehalt des Speicherkatalysators verhältnismäßig hoch gewählt werden, um die resultierenden HC- und CO-Durchbrüche des Vorkatalysators vollständig konvertieren zu können. Ein hoher spezifischer Edelmetallgehalt führt jedoch insbesondere wegen des großen Volumens des NO_x -Speicherkatalysators zu sehr hohen Materialkosten. Ein weiterer Nachteil bestehender Katalysatorsysteme ergibt sich aus dem Umstand, dass die HC-Oxidation an dem Speicherkatalysator eine Konkurrenzreaktion zur NO_x -Oxidation und Einlagerung in den Speicher darstellt. Somit bedingt der mangelnde Wirkungsgrad des Vorkatalysators auch eine Minderung der NO_x -Speicheraktivität des Speicherkatalysators. Gerade im Hinblick auf immer strenger werdende gesetzlich vorgegebene Schadstoffgrenzwerte ist eine weitere Reduzierung der NO_x -Emission unumgänglich.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein NO_x -Speicherkatalysatorsystem vorzuschlagen, durch das die Herstellungskosten gesenkt und gleichzeitig die NO_x -Emission reduziert werden kann.

[0007] Eine naheliegende Lösung dieser Aufgabe, die in einer Vergrößerung des Vorkatalysators besteht, erscheint aus zwei Gründen nicht sinnvoll. Sie scheitert zum einen häufig an Restriktionen des Bauraums in Motorräumen. Ferner ist eine Vergrößerung des Vorkatalysators auch mit einer Zunahme von einer O_2 -Speicherfähigkeit des Vorkatalysators verbunden, so dass die NO_x -Regenerationszeiten des Speicherkatalysators verlängert werden. Dies wirkt sich nachteilig auf den Kraftstoffverbrauch aus.

[0008] Die vorliegende Erfindung verfolgt daher eine andere Strategie und löst die obige Aufgabe mit den im Anspruch 1 genannten Merkmalen. In dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem ist vorgesehen, dass ein spezifischer Edelmetallgehalt des Vorkatalysators 3,7 bis 15 g/dm³ (105 bis 420 g/ft³) beträgt und ein Verhältnis des spezifischen Edelmetallgehaltes des Vorkatalysators zu dem des NO_x -Speicherkatalysators 1,5 bis 5 beträgt. Dabei ist der spezifische Edelmetallgehalt als eine auf ein Katalysatorvolumen bezogene Masse des Edelmetalls definiert. Die starke Erhöhung des Edelmetallgehaltes des Vorkatalysators gegenüber derzeitigen Systemen bewirkt eine deutliche Erhöhung des Konvertierungswirkungsgrades im Vorkatalysator, so dass der spezifische Edelmetallgehalt des nachgeschalteten NO_x -Speicherkatalysators drastisch abgesenkt werden kann. Ein Vorteil dieser Systemauslegung ist in deutlich niedrigeren Kosten zu sehen, da der höhere Edelmetallgehalt im kleineren Vorkatalysator durch den niedrigeren Edelmetallgehalt im größeren NO_x -Speicherkatalysator überkompensiert wird. Gleichzeitig führt die Abnahme der im NO_x -Speicherkatalysator stattfindenden Schadstoffkonvertierungsreaktionen zu einer erhöhten NO_x -Speicheraktivität und folglich zu einem verminderten NO_x -Ausstoß.

[0009] Entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung beträgt ein Volumen des Vorkatalysators ein 0,15...0,5-Faches, insbesondere ein 0,15...0,3-Faches des Hubvolumens der Verbrennungskraftmaschine. Die vorteilhafte Edelmetallauslegung der vorliegenden Erfindung lässt damit sogar noch eine Reduzierung des maximalen Volumens des Vorkatalysators gegenüber üblichen Katalysatorsystemen zu. Es ist ferner vorgesehen, dass ein Volumen des NO_x-Speicherkatalysators ein 0,7...1,5-Faches des Hubvolumens der Verbrennungskraftmaschine beträgt. Dies entspricht derzeitigen Volumina von NO_x-Speicherkatalysatoren.

[0010] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung beträgt der spezifische Edelmetallgehalt des Vorkatalysators 5,3 bis 14,1 g/dm³ (150 bis 400 g/ft³), insbesondere 5,7 bis 8,8 g/dm³ (160 bis 250 g/ft³). Derartig hohe Edelmetallgehalte lassen sich mit den üblichen Herstellungsverfahren ohne weiteres realisieren. Der spezifische Edelmetallgehalt des NO_x-Speicherkatalysators kann vorteilhaft von 1,1 bis 3,5 g/dm³ (30 bis 100 g/ft³), insbesondere von 1,4 bis 3,2 g/dm³ (40 bis 90 g/ft³), gewählt werden. Diese Auslegung des Katalysatorsystems eignet sich insbesondere für die Erfüllung der strengen europäischen Abgasnorm.

[0011] Eine andere vorteilhafte Ausgestaltung sieht einen spezifischen Edelmetallgehalt des Vorkatalysators von 4,2 bis 12,4 g/dm³ (120 bis 350 g/ft³), insbesondere 4,6 bis 8,8 g/dm³ (130 bis 250 g/ft³), vor. In diesem Fall beträgt der spezifische Edelmetallgehalt des NO_x-Speicherkatalysators vorteilhafterweise 1,1 bis 3,2 g/dm³ (30 bis 90 g/ft³), insbesondere 1,4 bis 2,5 g/dm³ (40 bis 70 g/ft³). Durch diese gegenüber der vorgenannten Ausführungsform etwas niedrigeren Edelmetallgehalte lassen sich die Materialkosten noch weiter absenken.

[0012] Diese Auslegung ist für die Einhaltung weniger strenger gesetzlicher Schadstoffnormen, beispielsweise in Abstimmung mit japanischen Vorschriften, geeignet.

[0013] Als katalytisch wirksame Edelmetalle kommen Platin, Palladium und Rhodium in Frage oder eine beliebige Kombination von diesen. Die folgende Tabelle gibt relative Massenanteile der genannten Edelmetalle jeweils in einem insgesamt möglichen und in einem optimalen Bereich wieder.

	Vorkatalysator		NO _x -Speicherkatalysator	
	möglich	optimal	möglich	optimal
Pt	0-100 %	20-70 %	10-97 %	20-80 %
Pd	0-100 %	20-70 %	0-100 %	20-50 %
Rh	0-40 %	5-20 %	3-100 %	5-30 %

[0014] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der übrigen Unteransprüche.

[0015] Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel anhand der zugehörigen Zeichnung näher erläutert.

[0016] Die einzige Figur zeigt eine Verbrennungskraftmaschine 10 und einen dieser zugeordneten Abgaskanal 12. Der Abgaskanal 12 beherbergt an einer motornahen Position einen kleinvolumigen Vorkatalysator 14 und in einer nachgeschalteten, motorfernen Position einen großvolumigen NO_x-Speicherkatalysator 16. Dieser kann beispielsweise eine Unterbodenlage eines Kraftfahrzeugs einnehmen. Das Volumen des Vorkatalysators 14 ist entsprechend einem 0,15...0,5-Fachen des Hubvolumens der Verbrennungskraftmaschine 10 dimensioniert, wogegen der NO_x-Speicherkatalysator 16 ein 0,7...1,5-Faches des Hubvolumens einnimmt. Beide Katalysatoren 14, 16 sind als 3-Wege-Katalysatoren ausgelegt, so dass sie sowohl die Oxidation von CO und HC als auch die Reduktion von NO_x fördern. Die Katalysatoren 14, 16 umfassen eine hier nicht dargestellte monolithische Trägersubstanz mit einer katalytisch aktiven Edelmetallbeschichtung. Hier kommen die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium zum Einsatz. Erfindungsgemäß ist ein spezifischer Edelmetallgehalt des Vorkatalysators so gewählt, dass er 1,5...5-mal so groß ist wie der Edelmetallgehalt des NO_x-Speicherkatalysators. Im Einzelnen liegt der spezifische Edelmetallgehalt des Vorkatalysators 14 bevorzugterweise in einem Bereich von 5,7 bis 8,8 g/dm³ und der des NO_x-Speicherkatalysators 16 bei 1,4 bis 3,2 g/dm³. Innerhalb der angegebenen Bereiche sind die Edelmetallgehalte der Katalysatoren 14, 16 so auszulegen, dass das Edelmetallverhältnis in dem besagten Bereich von 1,5 bis 5 liegt.

[0017] An verschiedenen Positionen des Abgaskanals 12 sind ferner verschiedene Messinstrumente zur Erfassung ausgewählter Eigenschaften des Abgases angeordnet. So dienen die Gassonden 18 und 20 der Messung einer gasförmigen Komponente des Abgases und die Temperatursensoren 22, 24 der Ermittlung einer Abgastemperatur. Jedes der Messinstrumente 18, 20, 22, 24 stellt ein Signal an ein Motorsteuergerät 26 bereit, welches in Abhängigkeit der erfassten Größen Betriebsparameter der Verbrennungskraftmaschine 10 steuert.

[0018] Ein von der Verbrennungskraftmaschine 10 kommendes Abgas trifft zunächst auf den als 3-Wege-Katalysator ausgestalteten Vorkatalysator 14. Aufgrund der kleinen Dimensionierung des Vorkatalysators 14 ist die Verweildauer des Abgases in diesem relativ kurz. Dessenungeachtet ermöglicht der hohe spezifische Edelmetallgehalt des Vorkatalysators 14, dass Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe während eines mageren Betriebsmodus der Verbrennungskraftmaschine 10 nahezu vollständig in Kohlendioxid und Wasser konvertiert werden. Das den Vorkata-

lyikator 14 verlassende Abgas ist somit praktisch frei von CO und HC, enthält jedoch noch relativ große Mengen an Stickoxiden NO_x . Diese werden in den NO_x -Absorber des Speicherkatalysators 16 eingelagert. Aufgrund des hohen Wirkungsgrades des Vorkatalysators 14 muss die NO_x -Oxidation und -Einlagerung am NO_x -Speicherkatalysator 16 praktisch nicht mit der Konvertierungsreaktion von Kohlenwasserstoffen konkurrieren. Die NO_x -Speicheraktivität des NO_x -Speicherkatalysators 16 ist demnach gegenwärtigen Speicherkatalysatoren überlegen. Gleichzeitig kann der spezifische Edelmetallgehalt des NO_x -Speicherkatalysators 16 soweit reduziert werden, dass seine katalytische Aktivität ausreicht, um während einer NO_x -Regeneration desorbiertes NO_x zu konvertieren. Aufgrund des großen Volumens des NO_x -Speicherkatalysators 16 sorgt eine Reduzierung seines spezifischen Edelmetallgehaltes für eine Überkompensierung des erhöhten Edelmetallgehaltes am Vorkatalysator 14. Insgesamt sind die Herstellungskosten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems folglich deutlich niedriger als für gegenwärtige Systeme. Gleichzeitig führt die Verbesserung der Katalysatoraktivität des Vorkatalysators 14 und der NO_x -Speicheraktivität des NO_x -Speicherkatalysators 16 zu niedrigeren Schadstoffemissionen, insbesondere von Stickoxiden.

Patentsprüche

1. Katalysatorsystem zur Nachbehandlung eines von einer Verbrennungskraftmaschine (10) erzeugten Abgases mit einem Vorkatalysator (14) und einem in Strömungsrichtung nachgeschalteten NO_x -Speicherkatalysator (16), wobei Vorkatalysator (14) und NO_x -Speicherkatalysator (16) jeweils eine katalytische Beschichtung mit mindestens einem Edelmetall aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein spezifischer Edelmetallgehalt des Vorkatalysators (14) 3,7 bis 15 g/dm³ (105 bis 420 g/ft³) beträgt und ein Verhältnis des spezifischen Edelmetallgehaltes des Vorkatalysators (14) zu dem des NO_x -Speicherkatalysators (16) 1,5 bis 5 beträgt, wobei der spezifische Edelmetallgehalt eine auf ein Katalysatorvolumen bezogene Masse des Edelmetalles ist.
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Volumen des Vorkatalysators (14) ein 0,15...0,5-Faches, insbesondere ein 0,15...0,3-Faches eines Hubvolumens der Verbrennungskraftmaschine (10) beträgt.
3. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Volumen des NO_x -Speicherkatalysators (16) ein 0,7...1,5-Faches des Hubvolumens der Verbrennungskraftmaschine (10) beträgt.
4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der spezifische Edelmetallgehalt des Vorkatalysators (14) 5,3 bis 14,1 g/dm³ (150 bis 400 g/ft³), insbesondere 5,7 bis 8,8 g/dm³ (160 bis 250 g/ft³), beträgt.
5. Katalysatorsystem nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der spezifische Edelmetallgehalt des NO_x -Speicherkatalysators (16) 1,1 bis 3,5 g/dm³ (30 bis 100 g/ft³), insbesondere 1,4 bis 3,2 g/dm³ (40 bis 90 g/ft³), beträgt.
6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der spezifische Edelmetallgehalt des Vorkatalysators (14) 4,2 bis 12,4 g/dm³ (120 bis 350 g/ft³), insbesondere 4,6 bis 8,8 g/dm³ (130 bis 250 g/ft³), beträgt.
7. Katalysatorsystem nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der spezifische Edelmetallgehalt des NO_x -Speicherkatalysators (16) 1,1 bis 3,2 g/dm³ (30 bis 90 g/ft³), insbesondere 1,4 bis 2,5 g/dm³ (40 bis 70 g/ft³), beträgt.
8. Katalysatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Edelmetall Platin, Palladium und Rhodium ist oder eine Kombination von diesen.
9. Katalysatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein relativer Platinanteil des Vorkatalysators (14) 0 bis 100 %, insbesondere 20 bis 70 %, und des NO_x -Speicherkatalysators (16) 10 bis 97 %, insbesondere 20 bis 80 %, beträgt, wobei der relative Platinanteil ein Verhältnis einer Platinmasse zu einer Edelmetallgesamtmasse angibt.
10. Katalysatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein relativer Palladiumanteil des Vorkatalysators (14) 0 bis 100 %, insbesondere 20 bis 70 %, und des NO_x -Speicherkatalysators (16) 0 bis 100 %, insbesondere 20 bis 50 %, beträgt, wobei der relative Palladiumanteil ein Verhältnis einer Pal-

ladiummasse zu einer Edelmetallgesamtmasse angibt.

11. Katalysatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein relativer Rhodiumanteil des Vorkatalysators (14) 0 bis 40 %, insbesondere 5 bis 20 %, und des NO_x-Speicherkatalysators (16) 3 bis 100 %, insbesondere 5 bis 30 %, beträgt, wobei der relative Rhodiumanteil ein Verhältnis einer Rhodiummasse zu einer Edelmetallgesamtmasse angibt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

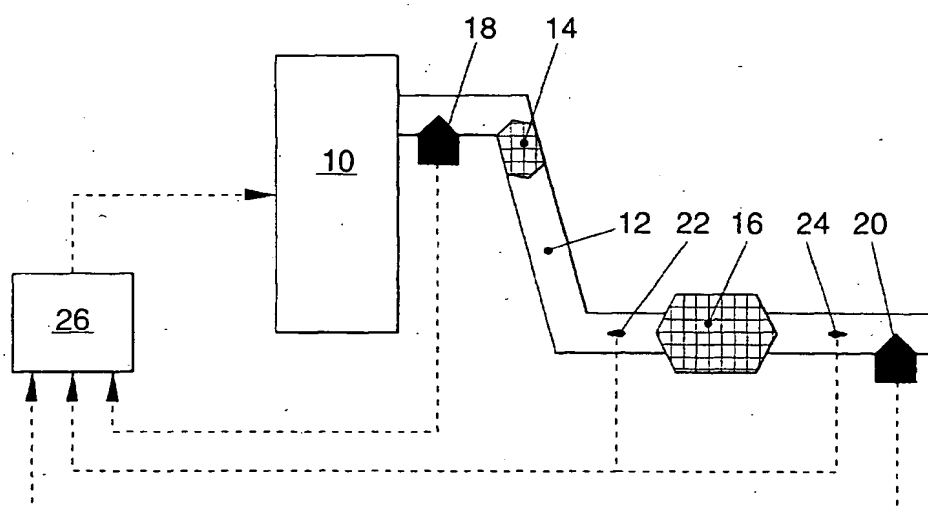


FIG.